

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-002735

(43)Date of publication of application : 09.01.2001

(51)Int.Cl.

C08F220/10  
C08F 2/38  
G03F 7/039  
H01L 21/027

(21)Application number : 11-176931

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 23.06.1999

(72)Inventor : FUJIWARA TADAYUKI  
TOYAMA MASAYUKI  
WAKIZAKA YUKIYA  
NISHIDA KOJI

## (54) PRODUCTION OF COPOLYMER FOR CHEMICAL AMPLIFICATION TYPE RESIST

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a copolymer used as a resin for a resist of a chemical amplification type composition having extremely high sensitivity.

SOLUTION: This method for producing a resin for a resist features carrying out polymerization by combinedly using at least one kind of chain transfer agent selected from compounds of the formula R-SH (R is a 1-20C saturated aliphatic hydrocarbon group) and a polymer initiator, in a method for producing a copolymer used as the resin for the resist changing solubility in an alkali by the action of an acid.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

# (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-2735

(P 2 0 0 1 - 2 7 3 5 A)

(43) 公開日 平成13年 1 月 9 日 (2001.1.9)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C08F220/10		C08F220/10	2H025
2/38		2/38	4J011
G03F 7/039	601	G03F 7/039	601 4J100
H01L 21/027		H01L 21/30	502 R

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-176931

(22) 出願日 平成11年 6 月 23 日 (1999. 6. 23)

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社  
東京都港区港南一丁目 6 番 41 号

(72) 発明者 藤原 匡之

広島県大竹市御幸町 20 番 1 号 三菱レイヨ  
ン株式会社中央技術研究所内

(72) 発明者 遠山 昌之

広島県大竹市御幸町 20 番 1 号 三菱レイヨ  
ン株式会社中央技術研究所内

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外 2 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学増幅型レジスト用共重合体の製造法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、非常に高感度な化学増幅型レジスト組成物のレジスト用樹脂として用いられる共重合体の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 酸の作用によりアルカリに対する溶解性が変化するレジスト用樹脂として用いられる共重合体の製造方法であって、重合開始剤と併用して下記式 (I) から選ばれる少なくとも 1 種の連鎖移動剤を使用して重合を行うことを特徴とするレジスト用樹脂の製造方法。

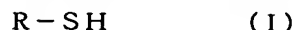
R-SH (I)

(式中、R は炭素数 1 ~ 2 0 の飽和脂肪族炭化水素基を表す。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸の作用によりアルカリに対する溶解性  
が変化するレジスト用樹脂として用いられる共重合体の  
製造方法であって、

重合開始剤と併用して下記式(I)から選ばれる少なく  
とも1種の連鎖移動剤を使用して重合を行うことを特徴  
とするレジスト用樹脂の製造方法。



(式中、Rは炭素数1~20の飽和脂肪族炭化水素基を  
表す。)

【請求項2】 前記共重合体が、脂環式骨格を有する単  
量体とその他の単量体を重合して得られるアクリル系共  
重合体であることを特徴とする請求項1記載の共重合体  
の製造方法。

【請求項3】 前記共重合体が、ラクトン骨格を有する  
単量体とその他の単量体を重合して得られるアクリル系  
共重合体であることを特徴とする請求項1記載の共重合  
体の製造方法。

【請求項4】 前記共重合体が、脂環式骨格を有する単  
量体とラクトン骨格を有する単量体を重合して得られる  
アクリル系共重合体であることを特徴とする請求項1記  
載の共重合体の製造方法。

【請求項5】 前記脂環式骨格を有する単量体が、シク  
ロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メ  
タ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレ  
ート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、ジシク  
ロペンタジエニル(メタ)アクリレート、およびこれら  
の単量体の脂環式環上に置換基を有する誘導体からなる  
群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする  
請求項2または4記載の共重合体の製造方法。

【請求項6】 前記ラクトン骨格を有する単量体が、 $\delta$ -  
バレロラクトン環を有する(メタ)アクリレート、 $\gamma$ -  
ブチロラクトン環を有する(メタ)アクリレート、お  
よびこれらの単量体のラクトン環上に置換基を有する誘  
導体からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを  
特徴とする請求項3または4記載の共重合体の製造方  
法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微細加工に有用な  
化学増幅型レジスト用組成物に好適に用いられる共重合  
体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体素子あるいは液晶素子の製  
造における微細加工の分野においてはリソグラフィー技  
術の進歩により急速に微細化が進んでいる。その微細化  
の手法としては一般に露光光源の短波長化が用いられて  
おり、用いられる光源としては、具体的には従来のg  
線、i線に代表される紫外線からDUVへ変化してきて  
いる。現在では、KrFエキシマレーザー(248nm) 50

m)リソグラフィー技術が市場に導入され、更に短波長  
化を図ったArFエキシマレーザー(193nm)リソ  
グラフィー技術が導入されようとしている。更に波長の  
短い光源としては、F<sub>2</sub>エキシマレーザー(157nm)、あるいは、X線、電子線なども精力的に研究され  
ている。

【0003】このような短波長の光源に対する高解像度  
のレジストとして、インターナショナル・ビジネス・マ  
シーン(IBM)社より「化学増幅型レジスト」が提唱  
され、現在、この化学増幅型レジストの改良および開発  
が精力的に進められている。

【0004】光源の短波長化によりレジストに使用され  
る樹脂もその構造変化を余儀なくされている。KrFエ  
キシマレーザーリソグラフィーにおいては、248nm  
に対して透明性の高いポリヒドロキシスチレンやその水  
酸基を酸解離性の溶解抑制基で保護したものが用いられ  
ているが、ArFエキシマレーザーリソグラフィーにお  
いては、これらの樹脂は193nmにおいては透明性が  
不十分でほとんど使用不可能であるため、193nmに  
おいて透明なアクリル系樹脂あるいはシクロオレフィン  
系樹脂が注目されている。アクリル系樹脂としては、特  
開平4-39665号公報、特開平10-207069  
号公報などが挙げられ、シクロオレフィン系樹脂につい  
ては特開平10-153864号公報などが挙げられ  
る。

【0005】化学増幅型レジストの反応機構は、レジス  
ト中に配合した光酸発生剤に光が照射されると酸が発生  
し、その酸により樹脂の溶解性が変化するというものだ  
である。例えば、樹脂に酸により脱離する保護基をつけて  
おくことにより、露光部のみ保護基が脱離し、現像液へ  
の溶解性が大きく変化する。一般的には、露光後に加熱  
処理することによりレジスト内の酸の拡散が促進され、  
従来のレジストと比較して非常に高い感度を出すことが  
できる。

【0006】しかし、生産性をさらに向上させるため、  
あるいは光学系へのダメージを低減するために、一層の  
露光時間の短縮が求められている。そのためには、従来  
知られている感光性樹脂では性能的に未だ不十分であ  
り、より高い感度が求められている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような  
従来の問題点を鑑みてなされたものであり、非常に高感  
度な化学増幅型レジスト組成物のレジスト用樹脂として  
用いられる共重合体の製造方法を提供することを目的と  
する。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、酸の作用によ  
りアルカリに対する溶解性が変化するレジスト用樹脂と  
して用いられる共重合体の製造方法であって、重合開始  
剤と併用して下記式(I)から選ばれる少なくとも1種

の連鎖移動剤を使用して重合を行うことを特徴とするレジスト用樹脂の製造方法に関する。

【0009】  $R-SH$  (I)

(式中、Rは炭素数1～20の飽和脂肪族炭化水素基を表す。)

本発明者らは、レジスト組成物に用いられる樹脂の製造方法について鋭意検討した結果、製造の際に重合開始剤と共に適当な連鎖移動剤を用いることにより、低分子量の共重合体の合成時に開始剤量を少なくすることができること、および分子量分布を小さくすることができることなどの利点に加えて、全く予期しないことながら、最終的なレジストの感度が極めて大きく向上することを見出し、本発明に至った。

【0010】本発明において、前記共重合体は、(イ)脂環式骨格を有する単量体とその他の単量体を重合して得られるアクリル系共重合体、(ロ)ラクトン骨格を有する単量体とその他の単量体を重合して得られるアクリル系共重合体、または(ハ)脂環式骨格を有する単量体とラクトン骨格を有する単量体を重合して得られるアクリル系共重合体のいずれかであることが好ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明では、重合開始剤と併用して前記式(I)から選ばれる少なくとも1種の連鎖移動剤を使用して、単量体の混合物をラジカル重合して目的とする共重合体を得る。

【0012】まず、本発明に用いられる重合開始剤は、熱により効率的にラジカルを発生し、単量体を重合させることが可能な化合物であれば特に限定はされない。

【0013】具体的には、メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイドなどのケトンパーオキサイド類；1, 1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサンなどのパーオキシケタール類；P-メンタンハイドロパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサンなどのハイドロパーオキサイド類またはジアルキルパーオキサイド類；イソブチルパーオキサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイドなどのジアシルパーオキサイド；1, 1, 3, 3, -テトラメチルブチルパーオキシネオデカネート、t-ヘキシルパーオキシネオデカネートなどのパーオキシエステル類；ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート類；アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレートなどのアゾ化合物類があげられる。

【0014】ArFエキシマレーザなどの短波長の光源を用いるリソグラフィ用の樹脂の場合には、上記の開始剤はその光線透過率を考慮して、構造中に芳香環を有しない方が好ましく、また、重合時の安全性等を考慮

すると10時間半減期温度が60℃以上のものが好ましい。

【0015】 $R-SH$  (式(I)) で表される連鎖移動剤において、Rの炭素数1～20の飽和脂肪族炭化水素基としては、直鎖状または分岐状アルキル基、シクロアルキル基、アルキル基置換シクロアルキル基、シクロアルキル基置換アルキル基等のように直鎖状、分岐状、環状、およびそれらが置換基として他方に結合していてもよい。

【0016】好ましいものとしては、具体的には、1-ブタンチオール、2-ブタンチオール、1-オクタンチオール、1-デカンチオール、1-テトラデカンチオール、シクロヘキサチオール、2-メチル-1-プロパンチオール、2-メチル-2-プロパンチオールなどがあげられる。

【0017】本発明で用いられる連鎖移動剤では、いずれもカルボキシル基、水酸基などの極性基を含有していないので重合が安定し、芳香環を含有していないので、ArFエキシマレーザなどの短波長の光源を用いるリソグラフィ用の樹脂の製造に用いても、その光線透過率を低下させることがなく、高感度のレジストが得られる。

【0018】以上のような重合開始剤と連鎖移動剤を用いる本発明の製造方法が適用される共重合体は、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が変化し、アルカリ現像が可能になるために、レジスト用樹脂として用いられるものである。

【0019】本発明は、アルカリ親和性基を酸により脱離しやすい基で保護基として有するものであってラジカル重合によって製造できるものであれば、どのような共重合体の製造に適用しても、その共重合体をレジスト用樹脂として用いたときには、感度向上等の効果が得られる。

【0020】露光光源の波長が200nmを超えるリソグラフィ用としては、レジストのドライエッチング耐性等を考慮するとヒドロキシル基の水酸基を、t-ブチルオキシカルボニル基等で保護した構造の共重合体が好ましい。

【0021】露光光源の波長が200nm以下のリソグラフィ用としては、樹脂の光線透過率を考慮すると芳香環を持たないものが好ましく、脂環式骨格を有する単量体とラクトン骨格を有する単量体の少なくとも一方を含む単量体混合物を重合して得られるアクリル系共重合体が好ましい。

【0022】特に、(イ)脂環式骨格を有する単量体とその他の単量体を重合して得られるアクリル系共重合体、(ロ)ラクトン骨格を有する単量体とその他の単量体を重合して得られるアクリル系共重合体、または

(ハ)脂環式骨格を有する単量体とラクトン骨格を有する単量体を重合して得られるアクリル系共重合体のいず

れかであることが好ましく、この中でも(ハ)脂環式骨格を有する単量体とラクトン骨格を有する単量体を重合して得られるアクリル系共重合体が最も好ましい。

【0023】ここで用いられる脂環式骨格を有する単量体は、重合して得られる共重合体、およびその樹脂組成物に、透明性と高いドライエッチング耐性を付与できる。また、特に酸により脱離する保護基(脂環式基が直接保護基となっていてよい。)を含有するものは193nmにおける高い感度を付与することができる。

【0024】脂環式骨格を有する単量体としては、脂環式骨格をエステル部に含む(メタ)アクリル酸エステルが好ましい。例えば、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート、およびこれらの単量体の脂環式環上にアルキル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基等の置換基を有する誘導体からなる群より選ばれるものが好ましい。具体的には、1-イソボニルメタクリレート、2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン、シクロヘキシルメタクリレート、アダマンチルメタクリレート、トリシクロデカニルメタクリレート、ジシクロペンタジエニルメタクリレートなどが挙げられる。脂環式骨格を有する単量体は、一種だけで、あるいは必要に応じて2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0025】また、ここで用いられるラクトン骨格を有する単量体は、重合して得られる共重合体、およびその樹脂組成物に、基板に対する密着性を付与する。また、特に酸により脱離する保護基(ラクトン基が直接保護基となっていてよい。)を含有するものは193nmにおける高い感度を付与することができる。

【0026】ラクトン骨格を有する単量体としては、ラクトン骨格をエステル部に含む(メタ)アクリル酸エステルが好ましい。例えば、 $\delta$ -バレロラクトン環を有する(メタ)アクリレート、 $\gamma$ -ブチロラクトン環を有する(メタ)アクリレート、およびこれらの単量体のラクトン環上にアルキル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基等の置換基を有する誘導体からなる群より選ばれるものが好ましい。具体的には、 $\beta$ -メタクリロイルオキシ- $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン、 $\beta$ -メタクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\beta$ -メタクリロイルオキシ- $\beta$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -メタクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、2-(1-メタクリロイルオキシ)エチル-4-ブタノリドなどが挙げられる。ラクトン骨格を有する単量体は、一種だけで、あるいは必要に応じて2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0027】また、前述の(イ)または(ロ)の場合に、これらの脂環式骨格を有する単量体またはラクトン骨格を有する単量体と共重合される「その他の単量体」

としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、 $t$ -ブチルメタクリレート、エトキシエチルメタクリレート、無水マレイン酸、メタクリル酸、ヒドロキシエチルメタクリレート等を挙げることができる。

【0028】(イ)脂環式骨格を有する単量体とその他の単量体を重合して得られるアクリル系共重合体の場合は、共重合体組成として脂環式骨格を有する単量体単位が40~60mol%の範囲で含まれることが好ましい。

【0029】(ロ)ラクトン骨格を有する単量体とその他の単量体を重合して得られるアクリル系共重合体の場合は、共重合体組成としてラクトン骨格を有する単量体単位が40~60mol%の範囲で含まれることが好ましい。

【0030】(ハ)脂環式骨格を有する単量体とラクトン骨格を有する単量体を重合して得られるアクリル系共重合体の場合は、ラクトン骨格を有する単量体単位が、単量体単位全体の40~60mol%の範囲が好ましい。ラクトン骨格を有する単量体の平均共重合組成がこの範囲内にあると、ドライエッチング耐性と基板への密着性、感度と解像度のバランスが良好になるので、この共重合体の製造に本発明を適用することにより、感度と解像度を損なうことなく最も性能の優れたレジスト組成物を得ることができる。

【0031】(イ)~(ハ)のアクリル系共重合体の重量平均分子量は、特に限定はされないが、ドライエッチング耐性およびレジスト形状を考慮すると、1,000以上が好ましく、レジスト溶剤に対する溶解性と解像度を考慮すると100,000以下が好ましい。

【0032】本発明の製造方法では、前述の共重合体を構成する単量体の混合物を、前述の重合開始剤と連鎖移動剤を用いてラジカル重合させることにより、レジスト用樹脂として用いられる共重合体を得る。

【0033】この重合方法としては、一般に溶液重合が好ましく、簡便な製造方法として、あらかじめ、単量体、重合開始剤を有機溶剤に溶解させた単量体溶液を一定温度に保持した有機溶剤中に滴下する、いわゆる滴下重合法が好適である。

【0034】この滴下重合法に用いられる有機溶剤としては、単量体混合物、重合開始剤および得られる共重合体のいずれも溶解できる溶剤が好ましく、例えば、1,4-ジオキサン、イソプロピルアルコール、アセトン、テトラヒドロフラン、メチルイソブチルケトンなどが挙げられる。

【0035】このときの重合条件は適宜設定することができるが、重合温度については、通常50~150℃の範囲が好ましく、また、滴下時間は、ゆっくりと滴下するのが好ましく、例えば2時間以上、好ましくは6時間程度以上である。さらに滴下終了後も、重合を完結させるために、必要によりその温度を保持しておくことが好

ましく、例えば0.5時間以上、好ましくは2時間程度その温度を保持する。

【0036】次に、このように重合した共重合体溶液を、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどの良溶媒にて適当な溶液粘度に希釈した後、メタノール、水などの多量の貧溶媒中に滴下して析出させる。その後、その析出物を濾別、十分に乾燥することにより本発明に用いられるアクリル系共重合体を得ることができる。この再沈工程は、場合により不要であることもあるが、重合溶液中に残存する未反応の単量体、あるいは、重合開始剤等を取り除くために非常に有効である。これらの未反応物がそのまま残存しているとレジスト性能に悪影響を及ぼす可能性があるため、できれば取り除いた方が好ましい。

【0037】このようにして得られた共重合体を用いて、光酸発生剤と共に溶剤に溶解させることにより、化学増幅型レジスト組成物(溶液)を得ることができる。

【0038】ここで用いられる光酸発生剤については特に制限は無く、化学増幅型レジスト組成物の酸発生剤として使用可能なものの中から任意に選択することができる。具体的には、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、キノジアジド化合物およびジアゾメタン化合物などが挙げられる。中でもオニウム塩化合物が好適であり、例えば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩などを挙げることができる。具体例としては、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、(ヒドロキシフェニル)ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネートなどを挙げることができる。

【0039】光酸発生剤は単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。光酸発生剤の使用量は選択された光酸発生剤の種類により適宜選定されるが、共重合体100重量部当たり、通常、0.1~20重量部、特に好ましくは0.5~10重量部である。この場合、光酸発生剤の使用量が0.1重量部未満では、露光により発生した酸の触媒作用による化学反応を十分に生起させることが困難となるおそれがあり、また20重量部を越えると組成物を塗布する際に塗布むらが生じたり、現像時にスカムなどを発生するおそれがある。

【0040】また、用いられる溶剤は、目的に応じて任意に選択されるが、共重合体および光酸発生剤の溶解性を考慮すると同時に、それ以外の理由、たとえば、塗膜の均一性、外観、あるいは安全性等を考慮して選択するのが好ましい。これらの条件を満たす溶剤としては、例

えば、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサン、ジグライムなどが挙げられる。

【0041】また、レジスト組成物(溶液)中に、必要に応じて、界面活性剤、増感剤、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤等の各種添加剤を配合してもよい。

【0042】このようにして得られたレジスト組成物(溶液)を用いてレジストパターンを形成するには、スピンコート等の公知の塗布手段により基板上に所定の厚さに塗布し、適宜乾燥処理を行った後、所定の光源により露光を行う。露光後、必要により露光後ベークを行ってから、アルカリ現像液により現像することにより、所定のパターンが得られる。本発明のレジスト組成物は193nmに透明であるので、露光源としてArFエキシマレーザーを用いることが可能で、しかも高い感度、良好なドライエッチング耐性、良好な基板への密着性を示し、高解像度で形状の良好なレジストパターンが得られる。

【0043】さらに、本発明の製造方法により製造された共重合体は、化学増幅型ばかりでなく、光重合開始剤と多官能(メタ)アクリレート等の架橋剤を併用したネガ型レジスト等のレジスト組成物用にも用いることができる。

【0044】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。ここで「部」は、特に断りがない限り、「重量部」を意味する。

【0045】共重合体の物性の測定は、以下の方法を用いて行った。

【0046】＜重量平均分子量＞ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)により、ポリメタクリル酸メチル換算で求めた。溶剤には、クロロホルムを使用した。

【0047】＜共重合体の平均共重合組成(モル%)＞<sup>1</sup>H-NMRの測定により求めた。溶剤には、重クロロホルムを使用した。

【0048】また、各レジストの評価は、以下の方法を用いて行った。

【0049】＜感度＞シリコンウエハー上に形成したレジスト膜を露光した後、直ちに露光後ベークを行い、次いで、アルカリ現像液で現像し、水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成した。ライン・アンド・スペースパターン(L/S=1/1)を1/1の線幅に形成する露光量を感度として測定した。

【0050】＜解像度＞上記露光量で露光したときに解像されるレジストパターンの最小寸法(μm)を解像度とした。

【0051】(合成例1)窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたフラスコに、窒素雰囲気下で、1,4-ジオキサン20.0部を入れ、攪拌しながら

ら湯浴の温度を80℃に上げた。2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン（略称：MAdMA）29.3部、β-メタクリロイルオキシ-β-メチル-δ-バレロラクトン（略称：MLMA）24.8部、1,4-ジオキサン62.5部、アゾビスイソブチロニトリル0.2部、シクロヘキサントール1.5部を混合した単量体溶液を一定速度で6時間かけて、フラスコ中に滴下し、その後、80℃の温度を2時間保持した。次いで、得られた反応溶液をテトラヒドロフランで約2倍に希釈し、約10倍量のメタノール中に攪拌しながら滴下し、白色の析出物（共重合体A-1）の沈殿を得た。得られた沈殿を濾別し、減圧下60℃で約40時間乾燥した。

【0052】得られた共重合体A-1の重量平均分子量は10,000、共重合組成比はMAdMA/MLMA=51/49モル%であった。

【0053】（合成例2）シクロヘキサントール1.5部を1-オクタンチオール1.5部に変更した以外は、合成例1と同様に合成を行い、共重合体A-2を得た。

【0054】得られた共重合体A-2の重量平均分子量は11,000、共重合組成比はMAdMA/MLMA=50/50モル%であった。

【0055】（合成例3）β-メタクリロイルオキシ-β-メチル-δ-バレロラクトン（略称：MLMA）24.8部をβ-メタクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン（略称：HGBMA）21.2部に変更した以外は、合成例1と同様に合成を行い、共重合体A-3を得た。

【0056】得られた共重合体A-3の重量平均分子量は10,000、共重合組成比はMAdMA/HGBMA=50/50モル%であった。

【0057】（合成例4）β-メタクリロイルオキシ-β-メチル-δ-バレロラクトン（略称：MLMA）24.8部をβ-メタクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン（略称：HGBMA）21.2部に変更した以外

は、合成例2と同様に合成を行い、共重合体A-4を得た。

【0058】得られた共重合体A-4の重量平均分子量は11,000、共重合組成比はMAdMA/HGBMA=50/50モル%であった。

【0059】（比較合成例1）連鎖移動剤を併用せず、アゾビスイソブチロニトリル1.9部のみを用いて、合成例1と同様に合成を行い、共重合体A-5を得た。

【0060】得られた共重合体A-5の重量平均分子量は12,000、共重合組成比はMAdMA/MLMA=51/49モル%であった。

【0061】（比較合成例2）β-メタクリロイルオキシ-β-メチル-δ-バレロラクトン（略称：MLMA）24.8部をβ-メタクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン（略称：HGBMA）21.2部に変更した以外は、比較合成例1と同様に合成を行い、共重合体A-6を得た。

【0062】得られた共重合体A-6の重量平均分子量は11,000、共重合組成比はMAdMA/HGBMA=50/50モル%であった。

【0063】（実施例1～4および比較例1～2）表1に示す各成分を混合して均一溶液としたのち、孔径0.1μmのメンブランフィルターでろ過し、レジスト組成物溶液を調製した。その後、各組成物溶液をシリコンウエハー上にスピンコートしたのち、ホットプレートを用いて、120℃で60秒間プリバークを行い、膜厚0.5μmのレジスト膜を形成した。次いで、ArFエキシマレーザー露光機を使用して露光した後、ホットプレートを用いて120℃で60秒間露光後バークを行った。次いで、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いて室温で現像し、純水で洗浄し、乾燥して、レジストパターンを形成した。得られたレジストパターンの評価結果を表2に示す。

【0064】

【表1】

表1

	共重合体 (部)	光酸発生剤 (部)	溶剤(注1) (部)
実施例1	A-1(100)	B-1(2)	500
実施例2	A-2(100)	B-1(2)	500
実施例3	A-3(100)	B-1(2)	500
実施例4	A-4(100)	B-1(2)	500
比較例1	A-5(100)	B-1(2)	500
比較例2	A-6(100)	B-1(2)	500

注1：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

B-1:トリフェニルスルホニウムトリフレート

【0065】

【表2】

表2

	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 (μm)
実施例1	1.0	0.15
実施例2	0.9	0.13
実施例3	0.9	0.14
実施例4	0.8	0.14
比較例1	4.0	0.16
比較例2	3.6	0.16

このように、本発明の実施例においては感度が大幅に向上し、解像度も向上していることがわかる。

【0066】

【発明の効果】本発明の製造方法により得られた共重合体をレジスト用樹脂として用いると、感度が非常に高く、解像度が良好な化学増幅型レジスト組成物を得ることができる。この化学増幅型レジスト組成物を用いることにより高精度の微細なレジストパターンを安定して形成することができ、特に半導体あるいは液晶素子などの微細加工に好適に使用することができる。

【0067】また、単量体成分として脂環式骨格を有する単量体を用いて共重合を行うと、レジストに用いたと

きに、透明性、ドライエッチング耐性、特に193nmにおける感度の点において優れた特性を示す共重合体を得ることができる。

【0068】さらに、単量体成分としてラクトン骨格を有する単量体を用いて共重合を行うと、レジストに用いたときに、基板に対する密着性と解像度の優れた特性を示す共重合体を得ることができる。

【0069】さらに、単量体成分として脂環式骨格を有する単量体およびラクトン骨格を有する単量体を用いて共重合を行うと、レジストに用いたときに、上述の特性のバランスの良い優れた特性を示す共重合体を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 脇阪 幸也  
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内  
(72)発明者 西田 耕二  
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA09 AC04 AC08  
AD03 BE00 BE10 BJ10 CB14  
CB41 CB55 FA17  
4J011 NA25 NB04  
4J100 AJ02Q AK32Q AL03Q AL08P  
AL08Q AL09Q BA06Q BA11P  
BA11Q BC02P BC04P BC07P  
BC37P BC53P BC53Q CA04  
FA03 FA19 JA38